

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05251104 A

(43) Date of publication of application: 28.09.93

(51) Int. Cl.

H01M 8/06

(21) Application number: 04050078

(71) Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing: 09.03.92

(72) Inventor: KOSEKI KAZUO

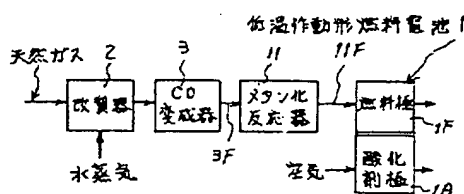
## (54) FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a fuel cell electricity generating system provided with a fuel reforming apparatus which is safe and does not need large motive force and can lower carbon monoxide in a fuel gas to several ppm.

**CONSTITUTION:** In a fuel cell electricity generating system having a fuel reforming apparatus which reforms the raw fuel into a hydrogen-rich and carbon monoxide concentration-low reformed gas and supplies the gas to the fuel cell, the fuel reforming apparatus has a reformer 2 to use a fossil fuel as the raw fuel and a carbon monoxide converter 3 which is connected to the rear stage and a reactor 11 to produce methane is connected to the outlet side of a reformed gas 3F of the carbon monoxide converter to reduce the carbon monoxide in the reformed gas 3F to methane and the obtained fuel gas 11F is supplied to a fuel electrode 1F of a solid polymer electrolyte-type fuel cell 1.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 5 1 1 0 4

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 9 月 2 8 日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
H01M 8/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

R

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 5 0 0 7 8

(22) 出願日 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 3 月 9 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 3 4

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

(72) 発明者 小関 和雄

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内

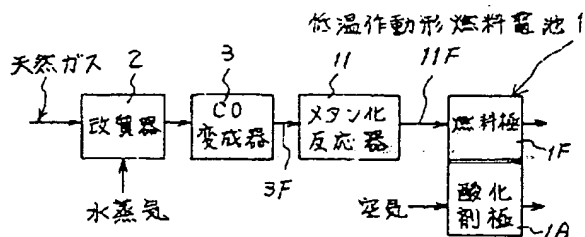
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 燃料電池発電システム

(57) 【要約】

【目的】 安全かつ大きな動力を必要とせず、燃料ガス中の一酸化炭素を数 p p m にまで低減できる燃料改質装置を備えた燃料電池発電システムを得る。

【構成】 原燃料を水素リッチで一酸化炭素濃度の低い改質ガスに改質して燃料電池に供給する燃料改質装置を含む燃料電池発電システムにおいて、燃料改質装置が、化石燃料を原燃料とする改質器 2 と、その後段に連結された一酸化炭素変成器 3 とを含み、この一酸化炭素変成器の改質ガス 3 F の出口側にメタン化反応器 1 1 を連結して改質ガス 3 F 中の一酸化炭素をメタンに還元し、得られた燃料ガス 1 1 F を固体高分子電解質型燃料電池 1 の燃料電極 1 F に供給する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原燃料を水素リッチで一酸化炭素濃度の低い改質ガスに改質して燃料電池に供給する燃料改質装置を含むものにおいて、改質ガス中の一酸化炭素をメタンに還元し、得られた燃料ガスを前記燃料電池に供給するメタン化反応器を備えてなることを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項2】 燃料改質装置が、化石燃料を原燃料とする改質器と、その後段に連結された一酸化炭素変成器とを含み、この一酸化炭素変成器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結してなることを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電システム。

【請求項3】 燃料改質装置が、化石燃料を原燃料とする改質器と、その後段に連結された一酸化炭素変成器と、この一酸化炭素変成器の後段に連結された一酸化炭素燃焼器とを含み、この一酸化炭素燃焼器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結してなることを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電システム。

【請求項4】 燃料改質装置がメタノールを原燃料とする改質器を含み、この改質器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結してなることを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、燃料改質装置から燃料ガスの供給を受けて発電する低温作動型燃料電池を含む燃料電池発電システム、ことに燃料ガス中の一酸化炭素濃度をとくに低減した燃料電池発電システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、りん酸形燃料電池発電システムにおいては、単位セルの積層体からなる燃料電池スタックの燃料電極側に燃料改質装置から水素リッチな燃料ガスを供給し、酸化剤電極側には酸化剤としての空気を供給し、運転温度を190°C程度に保持することにより、一対の電極間で電気化学反応に基づき発電が行われる。ところで、燃料改質装置としては、原燃料としての天然ガス、ナフサ等の化石燃料を水蒸気改質し、水素リッチな改質ガスを生成する改質器を含むもの、および原燃料としてのメタノールを水蒸気改質して改質ガスを生成するものが知られているが、改質ガス中の一酸化炭素が触媒毒として作用して燃料電極中の白金触媒を劣化させるという問題があり、上記運転温度の場合、改質ガス中の一酸化炭素濃度を1%程度に低減する必要がある。

【0003】 そこで、化石燃料を原燃料とする燃料改質装置では、改質器の後段に一酸化炭素変成器を連結して改質ガス中の一酸化炭素を酸化して二酸化炭素に変換し、一酸化炭素濃度を1%程度に低減したものが知られている。またメタノールを原燃料とする燃料改質装置では、水蒸気改質反応が一酸化炭素を二酸化炭素に変換す

る工程を含み、適切な運転温度および水蒸気比を保持することにより一酸化炭素濃度が1%程度の改質ガスを得ることができる。

【0004】 ところが、固体高分子電解質型燃料電池を用いた燃料電池発電システムでは、燃料電池の運転温度が80°C程度と低いために、白金触媒の被毒を防ぐための一酸化炭素濃度の制限値を大幅に厳しくする必要がある。また、りん酸形燃料電池においても、運転温度を下げて運転する場合や、起動時に低温状態から過渡的に発電を行うことが求められる場合等には、一酸化炭素濃度の制限値を下げる必要がある。

【0005】 図5は改善された従来の燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図であり、天然ガスを原燃料とする改質器1の後段には一酸化炭素変成器3を設けて一酸化炭素濃度を低減し、さらにその後段に一酸化炭素燃焼器4を設け、改質ガスに5%程度の空気を混合して白金触媒と接触させて燃焼させ、 $2CO + O_2 = 2CO_2$  なる化学反応に基づいて一酸化炭素COを無害なCO<sub>2</sub>に変化させる。この工程で改質ガス中の一酸化炭素濃度は100ppm程度に低下するが、この改質ガス4Fを低温作動形燃料電池、例えば固体高分子電解質型燃料電池1の燃料電極1Fに供給する際、さらに若干の空気を混合して燃料電極1Fの白金触媒上で燃焼させ、一酸化炭素濃度を数ppmオーダーに低減したものが提案されている。また、一酸化炭素吸着塔 (pressure swing adsorption) を用いたもの、あるいは一酸化炭素選択透過膜を用いたもの等も知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 一酸化炭素燃焼器を用いた従来の方法では、混入空気量は厳密に制御されているものの、常に爆発の危険性をはらんでおり、しかも一酸化炭素を完全に酸化できず、100ppm程度の一酸化炭素が残留するという問題がある。これを解決するため燃料電極で一酸化炭素を燃焼させる方法を用いれば、二重に爆発の危険性が高まることになる。また、一酸化炭素吸着塔や一酸化炭素選択透過膜を用いれば一酸化炭素濃度を数ppmにまで落とすことができるが、圧力損失が大きいため発電量の20%にも相当する大きな動力を必要とし、このためシステム効率が著しく低下してしまうという問題が発生する。

【0007】 この発明の目的は、安全かつ大きな動力を必要とせず、燃料ガス中の一酸化炭素を数ppm以下にまで低減できる燃料改質装置を備えた燃料電池発電システムを得ることにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、この発明によれば、原燃料を水素リッチで一酸化炭素濃度の低い改質ガスに改質して燃料電池に供給する燃料改質装置を含むものにおいて、改質ガス中の一酸化炭素をメタンに還元し、得られた燃料ガスを燃料電池に供

給するメタン化反応器を備えてなるものとする。

【0009】また、燃料改質装置が、化石燃料を原燃料とする改質器と、その後段に連結された一酸化炭素変成器とを含み、この一酸化炭素変成器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結してなるもの。あるいは、燃料改質装置が、化石燃料を原燃料とする改質器と、その後段に連結された一酸化炭素変成器と、この一酸化炭素変成器の後段に連結された一酸化炭素燃焼器とを含み、この一酸化炭素燃焼器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結してなるもの。さらには、燃料改質装置がメタノールを原燃料とする改質器を含み、この改質器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結してなるものとする。

【0010】

【作用】この発明の構成において、改質ガス中の一酸化炭素をメタンに還元し、得られた燃料ガスを燃料電池に供給するメタン化反応器を付加するよう構成したことにより、改質ガス中の一酸化炭素がメタン化反応器内でアルミナ担体上に担持されたメタン化触媒（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、ニッケル、レニウム等）と接触し、 $3H_2 + CO = CH_4 + H_2O$ なる反応に基づいて一酸化炭素（CO）がメタン（ $CH_4$ ）に還元されて無害化することにより、得られた燃料ガスを低温作動形燃料電池に供給することにより電極触媒の被毒を防止する機能が得られる。

【0011】また、化石燃料を原燃料とする改質器の場合、その後段に連結された一酸化炭素変成器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結することにより、一酸化炭素変成器で約500°C程度の高温に加熱された改質ガスの持つ熱量を利用してメタン化触媒の温度をその反応進行温度約250°Cに保持して一酸化炭素濃度を数ppmオーダーに低減できるので、高いシステム効率および安全性が得られる。さらに、一酸化炭素燃焼器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結するよう構成すれば、燃料電極で一酸化炭素を燃焼させる危険性を侵すこ

となく一酸化炭素濃度を0ppmにまで低減する機能が得られる。

【0012】一方、メタノールを原燃料とする改質器を用いた場合、この改質器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結しても一酸化炭素濃度を数ppmに低減できるので、より安全でシステム効率の高い燃料電池発電システムが得られる。

【0013】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づいて説明する。図1はこの発明の実施例1になる燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図であり、以下従来技術と同じ構成部分には同一参照符号を付すことにより、重複した説明を省略する。図において、メタン化反応器11は顆粒状のアルミナを触媒担体とし、その表面にルテニウムを担持したメタン化反応触媒を容器に充填し、充填層中に改質ガスを流通するよう構成され、天然ガスを原燃料とする改質器2とその後段に連結された一酸化炭素変成器3の後段に連結され、一酸化炭素変成器3で得られた改質ガス3F中の一酸化炭素を約250°Cの反応進行温度を保持してメタンに還元し、燃料ガス11Fとして低温作動形燃料電池、例えば固体高分子電解質型燃料電池1の燃料電極1Fに供給する。

【0014】表1は実施例1になる燃料電池発電システムで得られたメタン化反応器入口、出口両ガスの組成表であり、一酸化炭素変成器3で一酸化炭素濃度が0.4%に低減された改質ガス3Fは、メタン化反応器11で約0.4%のメタン（ $CH_4$ ）に変換され、一酸化炭素濃度が5ppmにまで低減された燃料ガス11Fを固体高分子電解質型燃料電池1の燃料電極1Fに供給できるので、一酸化炭素による白金触媒の被毒を防止することができる。

【0015】

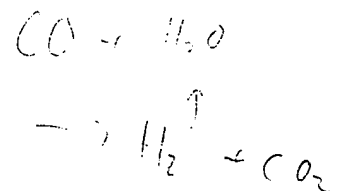
【表1】

成分	メタン化反応器入口 側の改質ガスの組成	メタン化反応器出口 側の燃料ガスの組成
H <sub>2</sub>	72.5%	71.9%
CO <sub>2</sub>	18.0%	18.1%
H <sub>2</sub> O	9.1%	9.6%
CO	0.4%	5ppm
CH <sub>4</sub>	-	0.4%

【0016】また、この実施例によれば、一酸化炭素燃焼器を必要としないので爆発の危険性がなく、圧力損失が少なく、かつメタン化触媒の温度をその反応進行温度約250°Cに保持するのに必要な熱量として一酸化炭素変成器の廃熱を利用できるので、一酸化炭素吸着塔や一

酸化炭素選択透過膜を用いた従来技術に比べて動力が少なく、したがってシステム効率の低下の少ない燃料電池発電システムが得られる。

【0017】図2はこの発明の実施例2になる燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図であり、メ



タン化反応器 1 1 は、天然ガスを原燃料とする改質器 2、一酸化炭素変成器 3、および一酸化炭素燃焼器 4 を経てその後段に連結され、一酸化炭素燃焼器 4 で得られた改質ガス 4 F 中の一酸化炭素を約 2 5 0 ° C の反応進行温度を保持してメタンに還元し、燃料ガス 1 1 F として低温作動形燃料電池、例えば固体高分子電解質型燃料電池 1 の燃料電極 1 F に供給するよう構成された点が前述の実施例 1 と異なっている。

【0018】表 2 は実施例 2 になる燃料電池発電システ

成分	メタン化反応器入口 側の改質ガスの組成	メタン化反応器出口 側の燃料ガスの組成
H <sub>2</sub>	7 2 . 7 %	7 2 . 6 %
CO <sub>2</sub>	1 8 . 2 %	1 8 . 2 %
H <sub>2</sub> O	9 . 1 %	9 . 1 %
CO	3 0 p p m	0 p p m
CH <sub>4</sub>	-	3 0 p p m

ムで得られたメタン化反応器入口、出口両ガスの組成表であり、一酸化炭素燃焼器 4 で一酸化炭素濃度が 3 0 p p m に低減された改質ガス 4 F は、メタン化反応器 1 1 で一酸化炭素濃度が 0 p p m にまで低減された燃料ガス 1 1 F となり、固体高分子電解質型燃料電池 1 の燃料電極 1 F に供給されるので、一酸化炭素による白金触媒の被毒をほぼ完全に防止することができる。

【0019】

【表 2】

【0020】また、この実施例によれば、一酸化炭素燃焼器は残るものの、燃料電池の燃料電極で一酸化炭素を燃焼させないで済むので、安全性の向上が期待されるとともに、一酸化炭素の還元反応量が実施例 1 に比べて少ないので、メタン化反応触媒の充填量も少なく、メタン化反応器を小型に形成できる利点が得られる。図 3 はこの発明の実施例 1 および 2 になる固体高分子電解質型燃料電池の出力電流-電圧特性を従来技術のそれと比較して示す特性線図であり、図中鎖線曲線で示す実施例 1、  
実線で示す実施例 2 の出力特性は、破線で示す比較例  
(図 5 に示す従来技術) 曲線と同等以上の特性を示しており、この結果から、メタン化反応器を付加して一酸化炭素濃度を低減することにより、安全かつ大きな動力を必要とせず、燃料ガス中の一酸化炭素を数 p p m 以下にまで低減でき、したがって電極触媒の被毒による劣化を阻止して固体高分子電解質型燃料電池の出力特性を高度に維持できることが実証された。

【0021】図 4 はこの発明の実施例 3 になる燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図であり、メタノールを原燃料とする改質器 1 2 の改質ガス出口側に、メタン化反応器 1 1 を連結した点が前述の各実施例と異なっており、一酸化炭素濃度を数 p p m に低減できるとともに、より安全でシステム効率が高く、構成が簡素な燃料電池発電システムとすることができる。

【0022】

【発明の効果】この発明は前述のように、改質ガス中の一酸化炭素をメタンに還元し、得られた燃料ガスを燃料電池に供給するメタン化反応器を付加するよう構成したことにより、改質ガス中の一酸化炭素濃度を数 p p m 以

下に低減して低温作動形燃料電池に供給することが可能になり、従来固体高分子電解質型燃料電池や始動時から発電するりん酸形燃料電池等で問題となった燃料ガス中の一酸化炭素による電極触媒の被毒が回避され、電極の被毒による発電性能の低下が無く、長期安定性に優れた燃料電池発電システムを提供することができる。

【0023】また、化石燃料を原燃料とする改質器の場合、その後段に連結された一酸化炭素変成器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結することにより、一酸化炭素燃焼器が排除されて爆発の危険性がなく、かつ一酸化炭素変成器の廃熱をメタン化触媒の反応熱に利用して熱効率の高い燃料電池発電システムを提供することができる。

【0024】さらに、一酸化炭素燃焼器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結するよう構成すれば、燃料電極で一酸化炭素を燃焼させる危険性を侵すことなく一酸化炭素濃度を 0 p p m にまで低減できる燃料電池発電システムを提供することができる。一方、メタノールを原燃料とする改質器を用いた場合、この改質器の改質ガス出口側にメタン化反応器を連結しても一酸化炭素濃度を数 p p m に低減できるので、より安全でシステム効率が高く、構成が簡素な燃料電池発電システムを提供できる利点が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例 1 になる燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図

【図 2】この発明の実施例 2 になる燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図

【図 3】この発明の実施例 1 および 2 になる固体高分子

電解質型燃料電池の出力電流－電圧特性を従来技術のそれと比較して示す特性線図

【図 4】 この発明の実施例 3 になる燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図

【図 5】 改善された従来の燃料電池発電システムの要部を示すシステムフロー図

【符号の説明】

1 低温作動形燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）

2 天然ガスを原燃料とする改質器

3 一酸化炭素変成器

4 一酸化炭素燃焼器

11 メタン化反応器

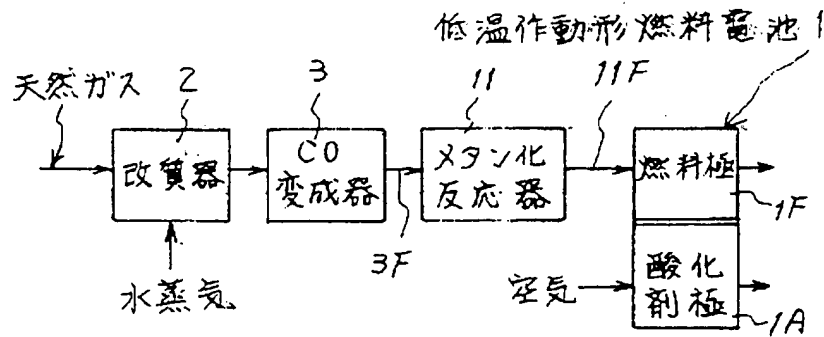
12 メタノールを原燃料とする改質器

3F 改質ガス

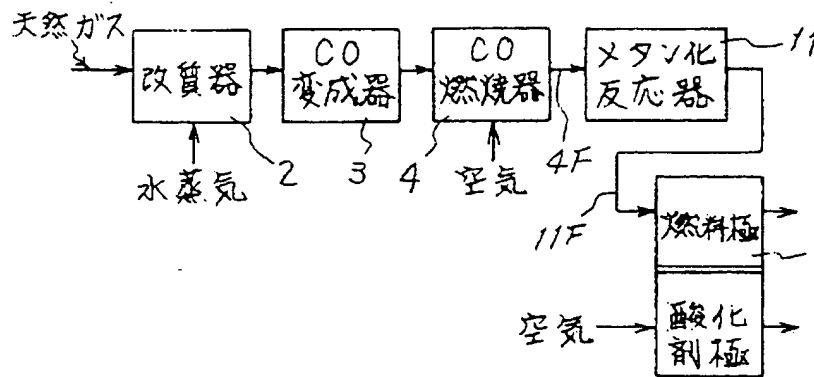
4F 改質ガス

11F 燃料ガス

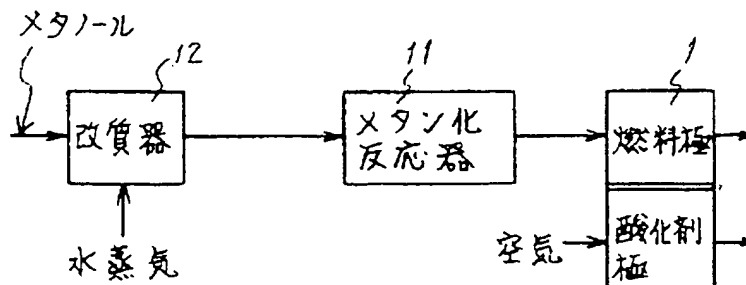
【図 1】



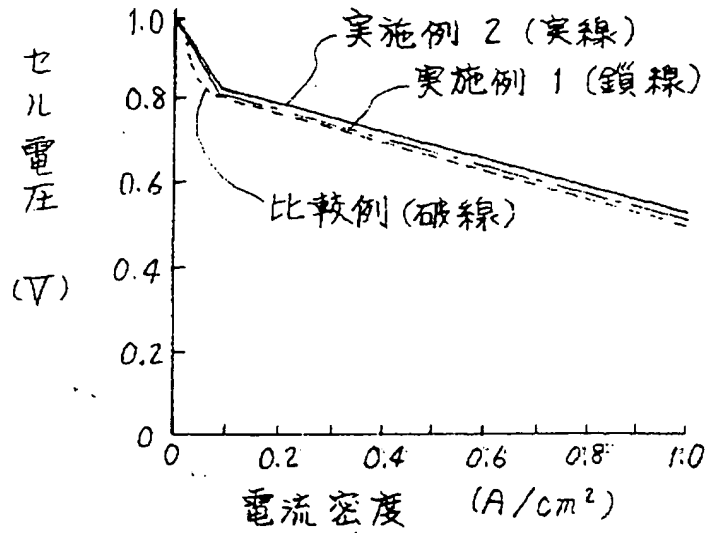
【図 2】



【図 4】



【図3】



【図5】

